

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **52005854 A**

(43) Date of publication of application: **17.01.77**

(51) Int. Cl

C08K 9/00
C08L 61/28
C08L 27/04
// C08K 5/49
C08K 5/55
C08K 5/59

(21) Application number: **50080974**

(22) Date of filing: **02.07.75**

(71) Applicant: **NIPPON CARBIDE IND CO LTD**

(72) Inventor: **GOTO YOICHI**

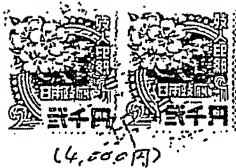
(54) **FLAME-RETARANT SOLID MOLDING RESIN
COMPOSITION**

(57) Abstract:

flame-retardance consisting of a flame-retardant resin,
such as phenolic resin, and small amount of fillers
obtained by treating combustible fillers with a
flame-retardant.

PURPOSE: Subject composition having excellent

COPYRIGHT: (C)1977,JPO&Japio



(4,500円)



特 許 願

昭和50年7月2日

特許庁長官 斉 藤 英 雄 殿

1. 発 明 の 名 称 ナンネンセイセイイヨウジコトイソセイブツ
難燃性成形用樹脂固体組成物

2. 発 明 者 ウオツ シコウジ
住 所 岡山県津山市行光寺291の1

氏 名 ゴ トウ ヨウ イツ
氏 名 佐 藤 安 造

3. 特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内3-3-1

名 称 (459) 日本カーバイド工業株式会社
(氏名)

代 表 者 佐 田 祥 平

特 許 庁

50 080974

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日 本 自 転 車 会 館

氏 名 (5078) 弁護士 小 田 島 平 吉

電 話 585-2256 (ほか1名)



方 式 査 査 (特 許 庁)

明 細 書

1. 【発明の名称】

難燃性成形用樹脂固体組成物

2. 【特許請求の範囲】

予め難燃剤で処理した可燃性ファイラーと難燃性樹脂とを含有してなる難燃性成形用樹脂固体組成物。

3. 【発明の詳細を説明】

本発明は、可燃性ファイラーと難燃性樹脂とを含有してなる成形用樹脂固体組成物の改善に関し、とくに、該組成物から成形される成形品の物性に悪影響を与えることなしに、少量の難燃剤の使用で、卓越した難燃性を示す難燃性成形用樹脂固体組成物に関する。

従来、たとえばパルプ、木粉、可燃性合成繊維

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 52-5854

④ 公開日 昭52.(1977) 1.17

② 特願昭 50-80974

② 出願日 昭50.(1975) 7.2

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号 7144 48

7202 48

7438 48

6714 45

⑤ 日本分類

25(1)A210.1

25(1)A26

25(1)D24

25(1)C121

⑥ Int.Cl²

C08K 9/00

C08L 61/28

C08L 27/04//

C08K 5/49

C08K 5/55

C08K 5/59

などの可燃性ファイラーは、安価で且つ入手しやすいため、例えばフェノール系樹脂、メラミン系樹脂、メラミン-フェノール系樹脂などの難燃性樹脂の成形用組成物においても、ファイラーとして広く利用されている。

このような成形用樹脂組成物においては、可成りな量の可燃性ファイラーが配合され、このような組成物から成形された成形品は、難燃性樹脂が本来有する好ましい難燃性を実質的に低下させ、甚だしい場合には、難燃性樹脂利用の実用性を失う場合すら屡々である。この傾向は、ファイラーの配合量だけではなく、使用するファイラーの種類によつても影響を受け、ファイラーの種類によつては、数重量%の可及的少量の可燃性ファイラーの配合によつても、実用上の難燃性を失う場合がある。

上述のような、可燃性ファイラー含有難燃性樹脂成形用組成物における難燃性の実質的な低下を回避する目的で、該組成物中に、利用し得る難燃剤効果を發揮し得る量で難燃剤を配合すると、得られる成形品の物性に無視し得ない低下を生ずる欠陥があり、とくに、可成りを量たとえ約10重量%もしくはそれ以上もの量で配合しないと、実用性ある難燃剤効果が得られない場合には、上記物性低下の欠陥は一層甚だしくなる。さらに、利用する難燃剤の種類及び/又は配合量によつては、樹脂組成物の製造及び/又は成形における作業環境衛生の点でも問題を生ずる不都合がある。

本発明者等は、難燃性樹脂の成形用組成物における可燃性ファイラー利用に際して生ずる上記の如き諸欠陥乃至不利益を克服すべく研究の結果、従

- 3 -

う。

本発明組成物で用いる可燃性ファイラーとは、空気存在下に、電熱炉中において、305℃で10分間熱処理した場合に、試料ファイラーの全部もしくは一部が炭化乃至灰化するファイラーを指す。このような可燃性ファイラーの具体例としては、たとえばバルブ、木粉、穀果の殻粉、コルク粉、皮革粉、綿・羊毛・麻などの天然繊維及びその破細物、麻紙粉、その他類似物の如き天然源の可燃性ファイラー及びレイヨン・ビニロン・ナイロン・アクリロニトリル・ポリエステルその他の各種可燃性合成繊維及びその破細物、各種の可燃性合成樹脂薄片、粒、粉などの合成乃至人工源の可燃性ファイラー類をあげることができる。可燃性樹脂類などで処理したガラスファイバーその他の無機質フ

- 5 -

特開昭52-5854(2)
来、成形用樹脂固体組成物の調製に際して、樹脂、ファイラーなどと共に添加配合されていた難燃剤で、可燃性ファイラーを予め処理しておき、この予め難燃剤で処理した可燃性ファイラーを用いて難燃性成形用樹脂固体組成物を調製することによつて、後に比較実験の結果と共に示す通り、著るしく低減された難燃剤使用量で、得られる成形品の物性に何等の悪影響も与えることなしに、優れた難燃剤効果を賦与できることを発見した。

従つて、本発明の目的は、可燃性ファイラー含有難燃性樹脂成形用組成物における従来欠陥を、有利に克服できる難燃性成形用樹脂固体組成物を提供することにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的及び利点は、以下の記載から一応明らかとなるであろう。

- 4 -

ファイバー及びその破細物や粉末の如く、可燃性材料でコートされたファイラー類も同様に例示できる。

又、本発明組成物において難燃性樹脂とは、高分子物質の燃焼性を表わす酸素指数法(ASTM-D2863-70)に従つてテストして、酸素指数が25%以上である樹脂を指す。これら難燃性樹脂の具体例としては、フェノール系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、メラミン・フェノール系樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、これらの共縮合樹脂類、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、後塩素化塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、四弗化エチレン系樹脂、これらのうち相溶性のある複数樹脂のブレンド樹脂などをあげることができる。

本発明組成物において、前記可燃性ファイラーを

- 6 -

処理するのに用いる難燃剤としては、広い範囲の難燃剤を利用することができる。最も一般的には、含窒素化合物、含炭化合物、含ハロゲン化合物、無機化合物などを挙げる事が出来る。更に具体的な例としては、窒素化合物としては、炭酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン、塩酸グアニジンなど、炭化合物としては、リン酸グアニジン、リン酸メラミン、リン酸グアニル尿素、ホスホトリアミド、アルキルジアリルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、オクテルフェニルホスフェート、トリアリルホスフェート、トリブチルホスフェート、ヘキサメチルホスホトリアミド、トリフェニルホスフェートなど、又、ハロゲン化合物としては、塩素化パラフィン、ヘキサブロムベンゼン、テトラブロムエタン、テ

- 7 -

用可能である。

上述の如き難燃剤で可燃性ファイラーを処理する手段にはとくべつな制約はないが、可燃性ファイラーと難燃剤とが、充分緊密に接触して、難燃剤が均一且つ充分に可燃性ファイラーに付着及び又は浸透する手段であれば、任意の手段を採用できる。たとえば、難燃剤を、必要に応じ溶媒の存在下に液状でファイラーと緊密に接触、たとえば浸漬、含浸、混練、スプレイなどの手段で接触させたり、或は合成乃至人工源ファイラー材料に難燃剤を練り込んだり、混合紡糸したりすることにより処理することができる。複数種のファイラーを併用する場合には、とくに可燃性の大きいものを重点的に充分に処理して他のファイラーと混合することもできる。

- 9 -

トラブロムブタン、エビブロムヒドリン、トリブロムフェノール、テトラメチルジアミイデイクロライド、ホスホニトリッククロライド、クレジルフエニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3ジブロムプロピル)ホスフェート、トリス(ブロム・クロロプロピル)ホスフェート、無水テトラブロムフタル酸、無水テトラクロルフタル酸、ヘット酸及びその無水物、テトラブロムビスフェノールA、テトラクロルビスフェノールAなど、又、無機化合物としては、酸化アンチモン、ホウ砂、ホウ酸、ホウ酸亜鉛などをあげることができる。更に、日本包装出版株式会社発行(昭和44年11月20日発行)の「難燃剤の実態調査」に記載の全ての難燃剤が利

- 8 -

本発明組成物によれば、可燃性ファイラーは予め難燃剤で処理して使用され、従来組成物に比して、ずつと少量の難燃剤の使用で、成形品の物性に悪影響を生ずることなしに、所望の難燃効果を賦与することができる。また組成物調製時及び又は成形時の不都合な作業環境衛生上の問題の生起も回避でき、より安価に優れた難燃性を発揮せしめることができる。難燃剤の使用量は、その種類、難燃性樹脂の種類、ファイラーの種類及び割合などによつても変化するが、通常、可燃性ファイラー重量に基いて、約5〜約50重量%程度である。

本発明組成物は成形用粉末乃至粒状組成物であることができるし、ペレット、タブレット、予備成形物その他の成形用組成物形状であることができる。

- 10 -

次に、比較例をまじえ、実施例により、本組成物、その製造、成形結果などの数例を、更に具体的に説明する。以下において部はとくに記載しないかぎり、重量部を示す。

実施例 1

メラミン	100部
フェノール	60部
ホルマリン	200部
カセイカリ	0.5部

上記の配合で、加熱混合を行い、メラミン-フェノール樹脂反応液を得た。この樹脂液100部にバルブ15部を添加し、ニーダーで混練後乾燥を行いポップコーンを得た。

このポップコーン100部に、予めリン酸グアニジン5重量%で処理した木粉30重量%を加え、

- 11 -

* 物性測定結果 (曲げ強度; JIS K-6911に

よる)

実施例 1	11 Kg/mm ²
比較例 1	11 Kg/mm ²
" 2	7 Kg/mm ²
対照例 1	12 Kg/mm ²

* 燃焼性テスト (UL94V-0法による)

glowing 時間 (秒)

実施例 1	5
比較例 1	47
" 2	5
対照例 1	62

実施例 2

メラミン	100部
フェノール	60部

- 13 -

特開昭52-5854(4)

更に触媒、滑剤、顔料を加えボールミルで粉碎混合後取出した。

比較例 1

実施例 1 において5重量%処理した木粉の代わりに、リン酸グアニジン5重量%と木粉30重量%を一緒に加え粉碎混合を行った。

比較例 2

実施例 1 で得たポップコーン100部にリン酸グアニジン30重量%と木粉30重量%を一緒に加え、粉碎混合を行った。

対照例 1

実施例 1 で得たポップコーン100部に木粉30重量%のみを加え粉碎混合を行った。

夫々の方法で得た成形材料につき、物性及び燃焼性をテストした所、次の結果を得た。

- 12 -

ホルマリン (37%) 200部

カセイカリ 0.5部

上記の配合で、加熱混合を行いメラミン-フェノール樹脂反応液を得た。この樹脂液100部にバルブ15部を添加し、ニーダーで混練後、乾燥を行いポップコーンを得た。このポップコーン100部に触媒を加え、更に耐衝撃改良材として、リン酸グアニジン処理のビニロン繊維を15部 (未処理のビニロン繊維12部にリン酸グアニジン3部附着させたもの) を加えボールミルで16時間粉碎混合後取出した。

比較例 3

実施例 1 において、リン酸グアニジン処理したビニロン繊維の代わりに、無処理のビニロン繊維12部とリン酸グアニジンを3部とをボールミル

- 14 -

による粉碎時に添加した。

以上の実施例 2 及び比較例 3 で得られた成形材料につき *UL 94 V-0* の耐燃性試験法により、比較テストを行つた所、表 - 1 に示す結果を得た。尚試験片の厚さは 0.8 mm とし、又耐燃性の値は、*B* 法 (試験片を 70°C × 168 時間処理後、室温にて 4 時間放置) の値を示した。この試験は、以下に述べる実施例及び比較例においても同様な方法で行つた。

表 - 1

	実施例 2	比較例 3
<i>glowing</i> 時間 (秒)	5	47

表中の数字は、何れも試験片 5 枚の平均 *glowing* 時間であり、実施例の効果が見らる。

- 15 -

リフトレート樹脂の微粉碎物 15 部及び酸化アンチモン 5 部を加え同様に、厚さ 0.8 mm のカレンダーシートを得た。

実施例 3 及び比較例 4 の耐燃性テスト結果は、表 - 2 に示す通りであつて実施例の組成物の方が著るしく優れていることがわかる。

表 - 2

	実施例 3	比較例 4
<i>glowing</i> 時間 (秒)	16	63

実施例 4

重合度 800 で塩素含有量 69.0% の 100 部
後塩素化ポリ塩化ビニル

安定剤 3 部
滑 剤 1.5 部

- 17 -

特開昭 52-5854 (5)

(*flaming* は何れも無し) *UL 94 V-0* の規格

では、*glowing* の平均時間が 30 秒以上は完全に不合格であるので、実施例 2 の組成物は、合格するが、比較例 3 の組成物は不合格であつた。

実施例 3

重合度 1100 のポリ塩化ビニル 100 部
安定剤 3 部
滑 剤 1 部

この配合に、硬化したジアリルフタレート樹脂の微粉碎物 20 部 (この中に含まれる三酸化アンチモンは 5 部) を加え、ライカ器で混合後、カレンダー加工法により、厚さ 0.8 mm のカレンダーシートを得た。

比較例 4

実施例 3 と同一配合で、無処理の硬化したジア

- 16 -

この配合に、ペンタプロモトルエンで処理した木粉を 25 部 (木粉に附着したペンタプロモトルエンの量は 5 部) 加え、実施例 3 と同様に、厚さ 0.8 mm のカレンダーシートを得た。

比較例 5

実施例 4 と同一配合で、無処理の木粉 20 部、及びペンタプロモトルエン 5 部を配合に加え、同様に厚さ 0.8 mm のカレンダーシートを得た。

実施例 4 及び比較例 5 で得たシートの耐燃性は、表 - 3 に示す通りであり、実施例の組成物の耐燃性が優れていることがわかる。

表 - 3

	実施例 4	比較例 5
<i>glowing</i> 時間 (秒)	11	56

- 18 -

5. 添付書類の目録

1. 明 細 書 1 通
~~図 面 1 通~~
2. 委任状及~~XXXXXXXXXX~~ 各 1 通
~~譲渡証書及びその訳文 各 1 通~~
~~国籍及び法人証明書並びにこれらの訳文 各 1 通~~

6. 前記以外の発明者~~XXXXXXXXXX~~代理人

(1) 発 明 者

住 所
 氏 名
 住 所
 氏 名
 住 所
 氏 名
 住 所
 氏 名

(2) 特 許 出 願 人

住 所
 名 称
 (氏名)
 代表者
 国 籍

(3) 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
 日 本 自 転 車 会 館

氏 名(6314)井堀士 保 福 加 夫

